

Bietet man einem Pilz Zucker und Ammoniak oder Zucker und Salpetersäure, so bildet er daraus Protoplasma, eiweissartige Substanz; es ist anzunehmen, dass in letzterer eine grössere chemische Spannkraft angehäuft ist, als in den Componenten Zucker und Ammoniak oder Zucker und Salpetersäure. Die Quelle dieser Spannkraftsanhäufung ist zu suchen in der Wärme, die frei wird bei der durch den Pilz bei seinem Wachsthum verursachten Verbrennung des Zuckers.

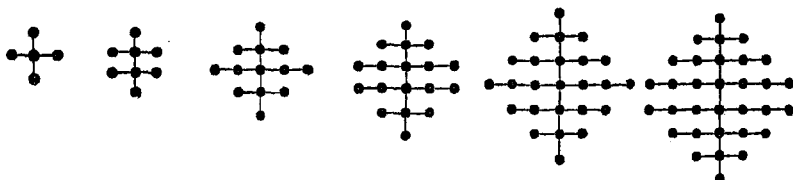
Aus Obigem ergibt sich: Der Schimmel- und Gährungspilz *Mucor racemosus* vermag seinen Bedarf am Stickstoff dem Salpeter zu entnehmen.

Strassburg, Universitätslaboratorium, den 22. November 1875.

448. Hugo Schiff: Zur Statistik chemischer Verbindungen.

(Eingegangen am 24. November.)

Wenn wir eine Anzahl K von Kohleatomen in einfacher Bindung zu einer Kette vereinigen und an jedes Kohleatom dieser Hauptkette geradlinige Seitenketten mit stets einfacher Bindung in der Art anschliessen, dass hierdurch die Hauptkette in keiner Weise verlängert werde und überhaupt keine Kette entstehe, welche länger ist als die Hauptkette, so erhalten wir damit ein Flächensystem von Kohleatomen, welches als das der Hauptkette (K) entsprechende vollständige Kohlenstoffnetz (N) bezeichnet werden kann.



Nach der Bildungsweise dieser Netze ist die Anzahl der in einem jeden erhaltenen Kohleatome gleich der Summe von vier je paarweise auf einander folgenden Triangularzahlen. Enthält die Hauptkette K eine gerade Anzahl von Atomen, so sind die zwei Paare von Triangularzahlen einander gleich; beide Paare sind ungleich, aber correlative, wenn K eine ungerade Zahl ist:

Für $K =$	3	4	5	6	7	8
ist $N =$	$\frac{0 1}{1 3}$	$\frac{1 3}{1 3}$	$\frac{1 3}{3 6}$	$\frac{3 6}{3 6}$	$\frac{3 6}{6 10}$	$\frac{6 10}{6 10}$

Da nun zwei aufeinander folgende Triangularzahlen sich stets zum Quadrate der Basis der grösseren Triangularzahl ergänzen, so

können wir auch sagen: Die Anzahl der Kohleatome in einem vollständigen Netz sei gleich der Summe der Quadrate der zwei grössten in der Hauptkette enthaltenen Zahlen. Ist K eine gerade Zahl, so ist

$$N = 2 \left(\frac{K}{2} \right)^2 = \frac{K^2}{2}$$

Ist K aber eine ungerade Zahl, dann ist

$$N = \left(\frac{K+1}{2} \right)^2 + \left(\frac{K-1}{2} \right)^2 = \frac{K^2 + 1}{2}$$

Bei einer beliebigen Anzahl n von Kohleatomen ist also die Hauptkette des grössten darin enthaltenen vollständigen geradlinigen Netzes gleich der Summe der Wurzeln der zwei grössten in n enthaltenen Quadratzahlen.

Ich will in dieser Notiz nicht näher darauf eingehen, wie solche Netze mittelst doppelter Quadrataugmente (dem sogenannten Zahlen-gnomon der Pythagoräer) wachsen und als daraus sich ergebendes Resultat führe ich nur die folgende Regel an. Entspricht n keinem vollständigen, sondern einem zwischen zwei vollständigen stehenden intermediären geradlinigen Netz, so finden wir in allen Fällen die für diese Anzahl kleinste Hauptkette, indem wir die Summe der Wurzeln der 2 grössten in n enthaltenen Quadratzahlen um eine Einheit vermehren. Mit der kleinsten Hauptkette erhalten wir aber auch immer die für dieselbe möglichst grösste Anzahl relativ grösster geradliniger Seitenketten.

Für n Kohleatome ist die absolut grösste Seitenkette durch die der Formel $\frac{n-1}{3}$, nach Abwerfung etwaiger Brüche, entsprechende ganze Zahl bestimmt. Die grösste Anzahl kleinster Seitenketten wird für n Kohleatome natürlich dann erhalten, wenn jede Seitenkette nur ein Kohleatom enthält. Diese Anzahl wird aber in allen Fällen durch die der Formel $\frac{2(n-2)}{3}$, nach Abwerfung etwaiger Brüche, entsprechende ganze Zahl gegeben. Auch hier muss ich mir versagen, in dieser Notiz auf die Bedeutung der abzuwerfenden Brüche ausführlicher einzugehen.

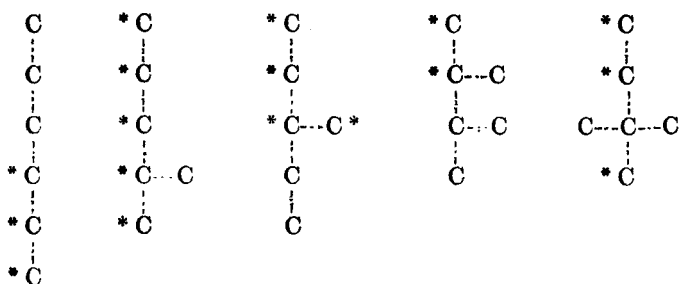
Können wir nun aber für eine beliebige Anzahl von Kohleatomen die kleinste Hauptkette berechnen, und können wir, von der grössten für n Atome möglichen Hauptkette zur kleinsten absteigend, zugleich von der kleinsten Seitenkette zur berechneten grössten Seitenkette und zur grössten Anzahl kleinster Seitenketten aufsteigen, und können wir ferner von der grössten Anzahl kleinster Seitenketten zur grössten Anzahl gleichzeitig vorhandener grössten Seitenketten vorschreiten, dann sind wir auch im Stande die Aufgabe zu lösen, alle einem Kohlenwasserstoff $C^n H^{2n+2}$ zu-

kommende Isomerien mit geradlinigen Seitenketten zu bestimmen. Wir können mit anderen Worten n in einer einzigen Kette (Kohlenstofflinie) enthaltenen Atome systematisch in ein geradliniges Netz (in eine Kohlenstofffläche) umsetzen, oder auch das Netz bis zur Kette abtakeln, ohne dass wir dabei bei einiger Aufmerksamkeit in die Gefahr gerathen, ein Glied doppelt aufzuführen oder eins zu übersehen.

In dieser Weise findet man bis zu C^{10}

$C^5 H^{12}$	$C^6 H^{14}$	$C^7 H^{16}$	$C^8 H^{18}$	$C^9 H^{20}$	$C^{10} H^{22}$
3	5	9	18	35	75

wie sie auch von Cayley (diese Berichte VIII, 1058) nach seiner Methode erhalten wurden. Von C^{10} an tritt aber eine neue Erzeugungsfunktion isomerer Kohlenwasserstoffe auf; es finden sich dann nämlich geradlinige Ketten von 3 und mehr Kohleatomen, welche ihrerseits wieder einer weiteren Verzweigung fähig sind. Es ist nun klar, dass die in den Kohlenwasserstoffen $C^n H^{2n+2}$ einem Kohleatom anhängenden geradlinigen Ketten nichts Anderes sind als die normalen Alkoholradikale $C^n H^{2n+1}$ und für jedes derselben entspricht die neue Erzeugungsfunktion der Anzahl der für dasselbe in Form von sekundären Alkoholradikalen möglichen Isomerien. Es kann aber jeder gesättigte Kohlenwasserstoff $C^n H^{2n+2}$ so viele Male in verschiedener Weise ein Atom H abgeben, d. h. er kann so viele isomere Alkoholradikale $C^n H^{2n+1}$ liefern, als er unter sich und zu den anderen unsymmetrisch gestellte Kohleatome enthält, welche nicht durch sämtliche Affinitäten an Kohlenstoff gebunden sind. Mittelst der mit * bezeichneten Kohleatome können z. B. die fünf isomeren Hexane $C^6 H^{14}$

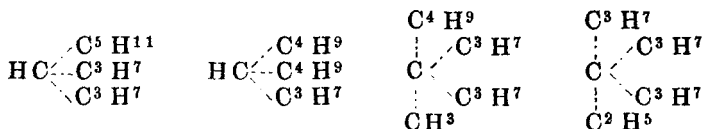


17 isomere Hexyle $C^6 H^{14}$ liefern und bis zu C^{10} ergeben sich die folgenden Erzeugungsfunktionen verzweigter Ketten:

$C^3 H^7$	$C^4 H^9$	$C^5 H^{11}$	$C^6 H^{13}$	$C^7 H^{15}$	$C^8 H^{17}$	$C^9 H^{19}$	$C^{10} H^{21}$
2	4	8	17	39	89	211	507.

Mit Hülfe derselben können die möglichen Isomerien für die oberhalb C^{10} stehenden, gesättigten Kohlenwasserstoffe leicht ent-

wickelt werden. So befinden sich z. B. unter den 357 Duodekanen $C^{12}H^{26}$ die Glieder



welche vier Kohlenwasserstoffe weitere

$$\frac{8 \cdot 2 \cdot 3}{2} + \frac{2 \cdot 4 \cdot 5}{2} + \frac{2 \cdot 3 \cdot 4}{2} + \frac{2 \cdot 3 \cdot 4}{6} = 60 \text{ Isomerien}$$

erzeugen, worin 19 mit geradlinigen und 41 mit verzweigten Ketten.

Bei Problemen chemischer Statistik, wo mit jedem weiteren Gliede auch neue Functionen hinzutreten, kann eine Interpolationsformel, auch selbst dann, wenn letztere aus mehreren anderen vielgliedrigen Interpolationsformeln combinirt worden ist, das Gesetz des Vorschreitens der Reihe doch nicht in der Art scharf ausdrücken, dass man sich eine, wenn auch nahe liegende, Extrapolation erlauben dürfte. Mittelst der gegebenen Erzeugungsfunktionen für die Alkoholradikale können aber die mannigfachsten Probleme chemischer Statistik leicht gelöst werden. In erster Linie können wir damit die zahlreichen isomeren zweiwerthigen Kohlenwasserstoffe $C^n H^{2n}$ entwickeln. Schreiben wir die allgemeine Formel derselben $C^n H^{2(n+x)}$, so können wir diese in zwei Faktoren zerlegen $C^n H^{2n-1} + C^x H^{2x+1}$, oder allgemeiner in $C^n H^{2n-m} + C^x H^{2x+m}$, worin der zweite Faktor in so viele gleiche oder ungleiche Theile zerfällt, als m Einheiten enthält. Chemisch ausgedrückt, haben wir hiernach jeden zweiwerthigen Kohlenwasserstoff ohne freie Affinitäten so zu betrachten, als bestünde er aus einer Anzahl in einfacher Bindung ringförmig vereinigter Kohleatome, deren je zwei verfügbare Affinitäten theils durch H, theils — oder auch ganz — durch Alkoholradikale befriedigt sind.

Der einfachste Ring wäre hiernach die doppelte Bindung $\text{C} \equiv \text{C}$.

Für C^n haben wir $n-1$ Ringe, an welche sich der Rest des Kohlenstoffs, in einwerthige Alkoholradikale systematisch vertheilt, anschliesst. Mit Beachtung der für ringförmige Bindungen möglichen Stellungsverschiedenheiten, ergeben sich nach dieser Methode die folgenden Zahlen für $\sum C^n H^{2n}$:

$C^3 H^6$	$C^4 H^8$	$C^5 H^{10}$	$C^6 H^{12}$	$C^7 H^{14}$	$C^8 H^{16}$	$C^9 H^{18}$	$C^{10} H^{20}$
2	5	10	25	56	139	338	852

und zwar erhält man die Termini mit grösster Leichtigkeit sogleich in Klassen und Unterklassen systematisch vertheilt.

Ausgehend von den isomeren $C^n H^{2n}$ können nun die isomeren Acetylene $C^n H^{2n-2}$ entwickelt werden, denn man kann die letz-

teren als $C^n H^{2n}$ betrachten, worin zwei Kohleatome, unter Abgabe von H^2 , nochmals unter sich verbunden sind. Der einfachste Fall wäre die dreifache Bindung der eigentlichen Acetylene $\cdots \text{C} \equiv \text{C} \cdots$.

Für den Werth von $\Sigma C^n H^{2n-2}$ erhält man z. B.

$$\begin{array}{ccc} C^3 H^4 & C^4 H^6 & C^5 H^8 \text{ etc.} \\ 3 & 9 & 25 \end{array}$$

Zahlreiche naheliegende Probleme beziehen sich auf die Derivate der einwerthigen Alkoholradikale. Es ist ohne Weiteres klar, dass in einem Kohlenwasserstoff $C^n H^{2n+2}$ ein Atom H in eben so vielen verschiedenen Weisen durch eine einwerthige Gruppe ersetzt werden kann, als er im Stande ist ein Atom H in verschiedener Weise abzugeben, d. h. als er im Stande ist, isomere Alkoholradikale zu erzeugen. Mit Bezug auf die oben für $C^6 H^{14}$ veranschaulichte Entwicklung werden also auch 17 isomere Hexylalkohole und 17 denselben entsprechende Chlorüre, Amine, Cyanüre etc. möglich erscheinen. Die letzteren deuten auf 17 isomere Oenanthylsäuren $C^6 H^{13} \cdot CO^2 H$ und für diese berechnen sich nicht weniger als

$$2 \times \left(\frac{17}{2} + 8 + 4 + 2 \right) = 45 \text{ isomere zusammengesetzte Aether.}$$

Den 17 Oenantholen $C^6 H^{13} \cdot COH$ sind 15 Ketone isomer und den 17 Hexylaminen $NH^2 \cdot C^6 H^{13}$ entsprechen 15 secundäre, 7 tertiäre Amine und 3 Ammonium; ausserdem aber 153 Dihexylamine und 969 Trihexylamine, ganz abgesehen von den zahlreichen Isomeren dieser beiden letzteren mit anderen Alkoholradikalen. Von der Anwendung auf aromatische Kohlenwasserstoffe habe ich bereits früher (diese Berichte VIII, p. 1360) ein Beispiel gegeben.

Für die zweiwerthigen Alkohole und ihre Derivate können die Erzeugungsfunktionen sowohl von $C^n H^{2n+2}$ als auch von $C^n H^{2n}$ aus entwickelt werden und von letzteren aus gelangt man auch zu den Funktionen für die als einwerthig sich verhaltenden Radikale $C^n H^{2n-1}$ und zur Lösung der auf die Derivate derselben sich beziehenden Probleme.

Wenn ich mir erlaube, die chemische Statistik als neues Capitel in die Stöchiometrie einzuführen, so wollte ich auch zugleich andeuten, in welcher Form derartige Fragen systematisch und in allgemeinerer Weise beantwortet werden können. Ich muss es aber vorerst bei diesen Andeutungen bezüglich der Methode belassen; leicht würde es sein, durch in die Tausende gehende Zahlen Erstaunen zu erregen, aber ich darf hier natürlich nicht auf Resultate eingehen, wie sie unschwer durch Combination und Permutation errechnet werden können. Aber die Bemerkung kann ich nicht unterdrücken, dass es sehr fraglich ist, ob alle in solcher Weise errechneten und nach unseren heutigen Anschauungen möglich erscheinenden Verbindungen,

auch wirklich existenzfähig sind; doch auch dann, wenn dies nicht der Fall sein sollte, dürfen wir hoffen, dass die Erkenntniss allgemeinerer Gesetzmässigkeiten bezüglich der Existenzfähigkeit und der Synthese chemischer Verbindungen, uns die wirkliche Darstellung so vieler isomerer Verbindungen ersparen werde, in ähnlicher Weise wie wir bereits heute nicht mehr daran denken, die vielen zusammengesetzten Aether oder Amine etc. auch wirklich darzustellen.

Ein reichliches, auf chemische Statistik sich beziehendes Material, hat sich mir während mehrerer Jahre auf Spaziergängen und als Jean Paul'sches Mittel zum Einschlafen angesammelt. Absichtlich mache ich diese ganz persönliche Bemerkung, gerade um einzugestehen, dass ich diese Beschäftigung nicht als eine ernsthafte, sondern als eine wissenschaftliche Spielerei betrachtete und dies ist auch der Grund, weshalb ich mich bisher nicht entschliessen konnte, darüber etwas zu veröffentlichen. Wenn ich nun heute diesen Anstand überwinde und mir erlaube anzudeuten, wie Probleme chemischer Statistik in einer den Postulaten des Chemikers sich anpassenden Weise gelöst werden können, so mag mir als Entschuldigung dienen, dass ein so hervorragender Mathematiker wie Cayley es nicht verschmäht hat, diesen Fragen seine Aufmerksamkeit zuzuwenden; aber man wird es auch entschuldigen, wenn ich mich damit begnüge, diese Methoden nur anzudeuten, und es vorerst nicht für geboten erachte, dem besprochenen Gegenstande eine ausführlichere Darlegung zu widmen.

Florenz, 20. November 1875.

449. Jul Post: Zur Frage der molekularen Umlagerungen.

(Eingegangen am 26. November.)

Von den verschiedenen Fällen sog. molekularer Umlagerungen sind besonders die in der Benzolreihe beobachteten interessant, weil in diesen eine Leichtbeweglichkeit der Molekularbestandtheile ihren Ausdruck findet, die sich von der Schwierigkeit, welche Benzolabkömmlinge im allgemeinen einem Austausch durch andere Atome oder Atomgruppen entgegensetzen, unterscheidet.

Ich habe zunächst im Anschluss an ähnliche Arbeiten Hübner's den am häufigsten beobachteten und an eine ganze Reihe gleichartiger Verwandlungen (z. B. der Sulfinaphtaline) der Bisulfibenzole erinnernden Fall untersucht: den Uebergang des Ortho- (häufig noch „Meta“ genannten) Sulfiphenols in die Paraverbindung. Das Experiment hat die naheliegende und bereits wiederholt angedeutete Vermuthung bestätigt, dass sich Orthosulfiphenol bei verhältnissmässig niedriger Temperatur mit Wasser in Phenol und Schwefelsäure umsetze,